



⑪ Veröffentlichungsnummer : **0 531 584 A1**

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer : **91203537.5**

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup> : **C03C 23/00, C03C 21/00,  
B41M 1/34, B41M 5/28**

⑳ Anmeldetag : **03.12.91**

③① Priorität : **03.12.90 CS 5988/90**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**17.03.93 Patentblatt 93/11**

④④ Benannte Vertragsstaaten :  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

⑦① Anmelder : **GLAS GLAS UND LASER  
APPLIKATION SYSTEME  
Mierové náměstí, No. 33  
CS-911 00 Trenčín (CS)**

⑦② Erfinder : **Kvapil, Jiri, Dr.  
Preperska Strasse 1450  
511 01 Turnov (CS)**

**Erfinder : Kvapil, Josef  
Kvetnova Strasse 1541  
511 0111 Turnov (CS)**

**Erfinder : Perner, Bohumil  
Ohradenice 195  
511 01 Turnov (CS)**

**Erfinder : Koselja, Michal  
Nedjedleho Strasse 999  
511 01 Turnov (CS)**

**Erfinder : Urbanek, Peter  
Milosa Uhra Strasse 38  
911 00 Trenčín (CS)**

**Erfinder : Krendl, Augustin, Dr.  
Gen. Zmáčenka Strasse 21  
911 00 Trenčín (CS)**

⑦④ Vertreter : **Fuchs, Franz-Josef, Dr.-Ing.  
Postfach 22 13 17  
W-8000 München 22 (DE)**

⑤④ **Verfahren zur Beschriftung oder Dekoration von transparenten Substraten mit einem Laser.**

⑤⑦ Um eine Laserbeschriftung oder eine Laserdekoration von transparenten Substraten mit einem Neodym-Laser zu ermöglichen, wird gemäß der Erfindung auf das Substrat eine Hilfsschicht aufgetragen, die zwei Arten von Übergangsmetallionen enthält, die sich in ihrer Wertigkeit oder Ordnungszahl unterscheiden. Die Laserstrahlung wird in der Hilfsschicht absorbiert und wirkt dadurch indirekt auf das Substrat ein. Auf diese Weise kann auch bei höheren Beschriftungsgeschwindigkeiten ein gleichmäßiges Schriftbild erzeugt werden.

**EP 0 531 584 A1**

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Beschriftung oder Dekoration von transparenten Substraten, insbesondere Erzeugnissen aus Glas, mit einem Laser.

Es ist bekannt, Substrate, wie beispielsweise farbloses Glas, die für sichtbare oder infrarotnahe elektromagnetische Strahlung transparent sind, mit einer Laserstrahlung eines CO<sub>2</sub>-Lasers, deren Wellenlänge etwa 10,6 µm beträgt, zu beschriften. Um eine Beschriftung von transparentem Glas mit einer Laserstrahlung im Wellenlängenbereich zwischen 0,3 µm und 1,6 µm, beispielsweise mit der Laserstrahlung eines Neodym-Lasers, der bei einer Wellenlänge von etwa 1 µm emittiert, zu ermöglichen, ist es bekannt, die Oberfläche des Glases mit einer Schicht zu versehen. Diese Hilfsschicht enthält Ionen eines Übergangselementes, die diese Laserstrahlung absorbieren.

Bei den bekannten Verfahren wird die Beschriftung durch Rillen in der Glasoberfläche gebildet, die eine matte oder muschelförmige Oberfläche haben. Die Qualität dieser Beschriftung ist jedoch vor allem bei höheren Beschriftungsgeschwindigkeiten unbefriedigend, weil die anfangs in der Regel niedrige Absorption der Laserstrahlung in der Oberfläche undefinierbar mit der Bestrahlungsintensität und der Dauer der Bestrahlung wächst und somit ein unregelmäßiges Schriftbild verursacht.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Laserbeschriftung und Laserdekoration von Substraten anzugeben, bei dem eine Laserstrahlung verwendet wird, deren Wellenlänge in einem Wellenlängenbereich liegt, in dem diese Substrate transparent sind und die auch bei höheren Beschriftungsgeschwindigkeiten ein regelmäßiges Schriftbild ermöglicht.

Die genannte Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zur Beschriftung oder Dekoration der Oberfläche eines im Beschriftungs- oder Dekorationsbereich transparenten Substrates, insbesondere eines Substrates aus Glas, mit folgenden Merkmalen:

- a) auf die Oberfläche des Substrates wird wenigstens im Beschriftungs- oder Dekorationsbereich eine Hilfsschicht aufgetragen,
- b) die Hilfsschicht enthält wenigstens zwei Arten von Ionen von Übergangselementen, die sich in ihrer Wertigkeitsstufe oder Ordnungszahl unterscheiden,
- c) der mit dieser Hilfsschicht versehene Beschriftungs- oder Dekorationsbereich wird mit einer Laserstrahlung mit einer Wellenlänge zwischen 0,3 µm und 1,6 µm bestrahlt.

Die Ionen können sich somit in ihrer Wertigkeit oder in ihrer Ordnungszahl oder in ihrer Wertigkeit und Ordnungszahl unterscheiden.

Als Übergangselemente oder Übergangsmetalle sind die Elemente der Nebengruppen des periodischen Systems zu verstehen. Dies sind insbesondere

die Elemente der ersten bis dritten Nebengruppe mit den Ordnungszahlen 21 - 30, 39 - 48 und 57 - 80.

Die Ionen können in der Hilfsschicht in dissoziierter oder in gebundener Form in einer Ionenverbindung vorliegen. Die Hilfsschicht enthält somit stets wenigstens zwei Arten von Übergangsmetallionen, die sich in ihrer Wertigkeit oder in ihrer Ordnungszahl unterscheiden. Dabei kann durch die Einwirkung des Laserstrahles auf die Hilfsschicht eine Dissoziation der in der Hilfsschicht vorliegenden chemischen Verbindungen verursacht werden.

Der Laserstrahl wird in der Hilfsschicht absorbiert. Durch die während der Bestrahlung in der Hilfsschicht stattfindenden physikalisch-chemischen Prozesse steigt die Absorption in der Hilfsschicht an. In der Hilfsschicht entsteht ein erhitztes Plasma, das bearbeitend auf das Substrat einwirkt. Die Absorption der Laserstrahlung in der aufgetragenen Hilfsschicht verursacht somit eine indirekte Interaktion des Laserstrahles mit dem transparenten Material und die aufgetragene Hilfsschicht ist nur während der Einwirkung des Laserstrahles aktiv. Nach der Bearbeitung kann die Hilfsschicht entfernt werden.

Die Laserstrahlung wird von der aufgetragenen Hilfsschicht leicht und unabhängig von der Schichtdicke absorbiert und das Ansteigen der Absorption vollzieht sich in sehr kurzer Zeit. Dies wird verursacht durch einen durch Absorption induzierten Ladungsübergang zwischen gleichen Ionen unterschiedlicher Wertigkeitsstufen, beispielsweise zwischen Ti<sup>3+</sup> und Ti<sup>4+</sup>, oder unterschiedlichen Ionen in gleichen Wertigkeitsstufen, beispielsweise Ti<sup>3+</sup> und Fe<sup>3+</sup>.

Die Ionen können in Form von Oxidgemischen oder deren Verbindungen, z.B. CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeTiO<sub>3</sub>, in Form von Mischoxiden oder in Form löslicher oder unlöslicher Salze vorliegen.

Entsprechend dem Adhäsionsbedarf des zu beschriftenden Materials kann die Hilfsschicht außerdem Wasser, Alkohol, Anfeuchtungs- oder Bindemittel enthalten.

Weitere die Eigenschaften der Schicht vorteilhaft beeinflussender Bestandteile sind z.B. Stoffe wie Zucker, die insbesondere bei Schichten, die jeweils nur ein Übergangselement, beispielsweise nur Fe oder nur Ti enthalten, sicherstellen, daß dieses in der Hilfsschicht nicht nur mit der Höchstwertigkeit, z.B. Fe<sup>3+</sup> oder Ti<sup>4+</sup>, sondern auch in einer Wertigkeitsstufe vorkommt, die niedriger als die Höchstwertigkeit des betreffenden Elements ist, beispielsweise Fe<sup>2+</sup> bzw. Ti<sup>3+</sup>. Die Zucker wirken dabei wie ein Reduktionsmittel. Unter Höchstwertigkeit ist die höchste Wertigkeitsstufe zu verstehen, in deren das betreffende Element in der Natur vorkommt.

Mit Hilfe des Verfahrens gemäß der Erfindung ist es möglich, die Oberfläche von Glas oder anderer durchsichtiger oder nur gering absorbierender Materialien so zu behandeln, daß eine zuverlässige Beschriftung mittels der Strahlung eines Festkörperlaser-



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 20 3537

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
P, A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 18, 6. Mai 1991, Columbus, Ohio, US; abstract no. 169817e, Seite 346 ; * Zusammenfassung *	1-8	C03C23/00 C03C21/00 B41M1/34 B41M5/28
A	& JP-A-2 225 347 (MITOYO K.K.) 7. September 1990 ----		
A	EP-A-0 391 848 (CIBA-GEIGY AG.) * Seite 2, Zeile 32 - Seite 3, Zeile 52 *	1-8	
A	JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS. Bd. 120, Nr. 1/3, 1. April 1990, AMSTERDAM NL Seiten 283 - 287 , XP128528 J.J.L.YI ET AL. * das ganze Dokument *	1-8	
A	EP-A-0 233 146 (CIBA-GEIGY AG.) * Seite 2, Zeile 20 - Seite 3, Zeile 31 *	1-8	
	-----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.5)
			C03C B41M B44C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt	Abschließendes der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	12 NOVEMBER 1992		VAN BOMMEL L.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (01.92) (P040)